

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-310066

(43)公開日 平成7年(1995)11月28日

| | | | | |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 09 J 175/08 | J F B | | | |
| A 61 F 13/02 | 3 1 0 | J | | |
| A 61 K 9/70 | 3 3 6 | | | |
| A 61 L 15/58 | | | | |

A 61 L 15/06

審査請求 未請求 請求項の数48 書面 (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平5-309618

(22)出願日 平成5年(1993)11月5日

(31)優先権主張番号 973, 448

(32)優先日 1992年11月9日

(33)優先権主張国 米国 (U.S.)

(71)出願人 593207042

イー アール スクイブ アンド サンズ
インコーポレーテッド
アメリカ合衆国ニュージャージー州 ブリ
ンストン ローレンスビルーブリンストン
ロード (番地なし)

(72)発明者 アギス キドニウス
アメリカ合衆国ニュージャージー州 ケン
ダル パーク サベジ ロード 17

(74)代理人 弁理士 斎藤 武彦

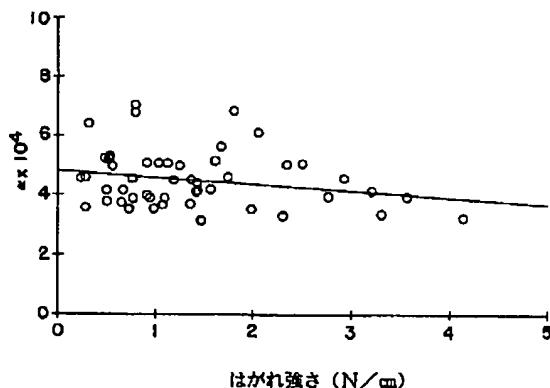
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリウレタン感圧粘着剤

(57)【要約】

【目的】適用部位からの上皮を通る水及び/又は粘着剤と接触するようになる他の体液の損失を除くそれらの吸収性及び/又は透過性、並びにポリウレタンの凝集及び粘着のみごとなバランスを有する感圧粘着剤を提供する。

【構成】過剰のヒドロキシル官能度、約0℃より低いガラス転移温度、その重量の少なくとも約20%の平衡における水分吸収及び/又は37℃及び90%相対湿度勾配で測定された少なくとも約300g/m²/24時間の水蒸気透過速度、並びに重合体の巾1cm当たり約0.5-3.5ニュートンのヒトの皮膚へのはがれ粘着を有するポリウレタン重合体の橋かけ結合をコントロールする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】過剰のヒドロキシル官能度、約0℃より低いガラス転移温度、その重量の少なくとも約20%の平衡における水分吸収、そして重合体の巾1cm当たり約0.3-4ニュートンのヒトの皮膚へのはがれ粘着を有するポリウレタン重合体を含む感圧粘着剤。

【請求項2】ガラス転移温度は約-30℃より低く、平衡における水分吸収はその重量の少なくとも約100%であり、そしてはがれ粘着は重合体の巾1cm当たり約0.5-3.5ニュートンである請求項1の感圧粘着剤。

【請求項3】過剰のヒドロキシル官能度、約0℃より低いガラス転移温度、37℃及び90%相対湿度勾配で測定された少なくとも約300g/m²/24時間の水蒸気透過速度、及び重合体の巾1cm当たり約0.5-3.5ニュートンのヒトの皮膚へのはがれ粘着を有するポリウレタン重合体を含む感圧粘着剤。

【請求項4】ガラス転移温度は約-30℃より低く、水蒸気透過速度は少なくとも約500g/m²/24時間であり、そしてはがれ粘着は重合体の巾1cm当たり約0.5-3.5ニュートンである請求項3の感圧粘着剤。

【請求項5】1より小さいイソシアナート部分対ヒドロキシル部分のモル比でのイソシアナート成分及びポリオール成分の反応により形成されるポリウレタン重合体を含み、成分の少なくとも1種は、橋かけ結合を促進するための2より大きい官能度を有し、該重合体は約0℃より低いガラス転移温度、その重量の少なくとも約20%の平衡における水分吸収、そして重合体の巾1cm当たり約0.3-4ニュートンのヒトの皮膚へのはがれ粘着を有する感圧粘着剤。

【請求項6】ガラス転移温度は約-30℃より低く、平衡における水分吸収はその重量の少なくとも約100%であり、そしてはがれ粘着は重合体の巾1cm当たり約0.5-3.5ニュートンである請求項5の感圧粘着剤。

【請求項7】1より小さいイソシアナート部分対ヒドロキシル部分のモル比でのイソシアナート成分及びポリオール成分の反応により形成されるポリウレタン重合体を含み、成分の少なくとも1種は、橋かけ結合を促進するための2より大きい官能度を有し、該重合体は約0℃より低いガラス転移温度、37℃及び90%相対湿度勾配で測定された少なくとも約300g/m²/24時間の水蒸気透過速度そして重合体の巾1cm当たり約0.3-4ニュートンのヒトの皮膚へのはがれ粘着を有する感圧粘着剤。

【請求項8】ガラス転移温度は約-30℃より低く、水蒸気透過速度は少なくとも約500g/m²/24時間であり、そしてはがれ粘着は重合体の巾1cm当たり約0.5-3.5ニュートンである請求項7の感圧粘着

2

剤。

【請求項9】重合体は、式

【数1】

$$\alpha \approx \frac{\sum_{i=1}^{n-1} X_i (F_i - 2)}{(1.05 - r) M_w} \quad (1)$$

(式中、iはnが反応体成分の数であるとき1-nであり、X_iはi番目のモル分率であり、F_iはi番目の官能度であり、rはNCO/OHモル比であり、M_wはポリオールの分子量である)により規定される約10⁻⁴-10⁻³の間の橋かけ密度アルファ(G)に橋かけ結合される請求項5又は7の感圧粘着剤。

【請求項10】イソシアナート成分は脂肪族ポリイソシアナートでありそして橋かけ密度は約2×10⁻⁴-10⁻³の間である請求項9の感圧粘着剤。

【請求項11】イソシアナート成分は芳香族ポリイソシアナートでありそして橋かけ密度は約4×10⁻⁴-9×10⁻³の間である請求項9の感圧粘着剤。

【請求項12】モル比は約0.5-0.99の間である請求項5又は7の感圧粘着剤。

【請求項13】モル比は約0.65-0.9の間である請求項5又は7の感圧粘着剤。

【請求項14】ポリオール成分は約1000-10000の間の分子量を有するポリエーテルポリオールを含み、そしてイソシアナート成分は2より大きい官能度を有する請求項5又は7の感圧粘着剤。

【請求項15】ポリエーテルポリオールはエチレンオキシド又はプロピレンオキシド基を含むホモ重合体又は共重合体である請求項14の感圧粘着剤。

【請求項16】ポリオール成分は約1000-10000の間の分子量を有するポリエーテルポリオールを含み、そしてイソシアナート成分は2より大きい官能度を有し、さらにイソシアナート成分は2の官能度を有する請求項5又は7の感圧粘着剤。

【請求項17】ポリエーテルポリオールはエチレンオキシド又はプロピレンオキシド基を含むホモ重合体又は共重合体である請求項16の感圧粘着剤。

【請求項18】ポリオール成分は、少なくとも約30重量%のエチレンオキシド基を含むポリエーテルジオール又はトリオールである請求項5の感圧粘着剤。

【請求項19】ポリオール成分はヒドロキシル末端プレポリマーである請求項7の感圧粘着剤。

【請求項20】イソシアナート成分は、脂肪族又は芳香族のジイソシアナート又はその組合せであり、そしてポリオール成分は、2より大きい官能度を有する請求項5又は7の感圧粘着剤。

【請求項21】イソシアナート成分はイソシアナート末端プレポリマーである請求項5又は7の感圧粘着剤。

【請求項22】請求項1、3、5又は7の何れか一つの

3

項の感圧粘着剤の層、並びに層の一つの側の少なくとも一部と接触する裏材を含む皮膚に適用されるための医療用具。

【請求項23】裏材は、天然又は合成繊維、織った又は縫ってないファブリック、紙又は熱可塑性物である請求項22の医療用具。

【請求項24】裏材と反対の感圧粘着層の側と接触する剥離層をさらに含む請求項22の医療用具。

【請求項25】剥離層は、感圧粘着層に確実に又は永久に結合していない材料を含む請求項24の医療用具。

【請求項26】剥離層の材料はケイ素コーティングを含む請求項25の医療用具。

【請求項27】皮膚と接触しそしてそれに用具を確保するための裏材の一つの側の少なくとも一部上の請求項1、3、5又は7の何れか一つの項の感圧粘着剤の層、並びに裏材層を含む皮膚に適用するための医療用具。

【請求項28】剥離層はその使用前に除去されてもよい、感圧粘着層を保護するための剥離層をさらに含む請求項27の医療用具。

【請求項29】感圧粘着層は吸収材の少なくとも一部に隣接して位置する、湿った又は含湿の環境に置くために位置する水分又は水の吸収材をさらに含む請求項27の医療用具。

【請求項30】吸収材は、円板の形であり、そして感圧材層は、円板の周辺と結合しそしてそれを少なくとも一部囲んでいる請求項29の医療用具。

【請求項31】吸収材のための支持層をさらに含む請求項30の医療用具。

【請求項32】感圧粘着層は、支持層の周辺の少なくとも一部上に結合し、そして円板の周辺を完全に囲む請求項31の医療用具。

【請求項33】他の医療装置に結合するための結合部材をさらに含む請求項27の医療用具。

【請求項34】結合部材は、バッグ又は容器を受容するように形作られしそして適合される請求項33の医療用具。

【請求項35】円板は、それを通過する流体の通過を許すためのその中の開口を含む請求項31の医療用具。

【請求項36】感圧粘着層を支持層に結合するための手段をさらに含む請求項35の医療用具。

【請求項37】感圧粘着層は、支持層に超音波的に溶接される請求項36の医療用具。

【請求項38】フィステル形成装置、創傷ドレッシング、医療テープ、包帯、失禁装置、皮膚科学装置、経皮装置、外科用切開ドレーブ又は静脈内カテーテル確保装置の形の請求項22又は27の医療用具。

【請求項39】1より小さいイソシアート部分対ヒドロキシル部分のモル比でイソシアート成分及びポリオール成分の混合物を提供し、橋かけ結合を促進するためには2より大きい官能度を有するように成分の少なくとも

10

一つを選択し、そして触媒の存在下イソシアート成分及びポリオール成分を反応させて約0℃より低いガラス転移温度、その重量の少なくとも約20%の平衡における水分吸収及び/又は37℃及び90%相対湿度勾配で測定された少なくとも約300g/m²/24時間の水蒸気透過速度、そして重合体の巾1cm当たり約0.3-4ニュートンのヒトの皮膚へのがれ粘着を有するポリウレタン重合体を形成することを含む皮膚への適用のための感圧粘着剤を製造する方法。

【請求項40】基体上に混合物を注型し、そして重合体の層を形成するのに十分な温度及び時間混合物を加熱することをさらに含む請求項39の方法。

【請求項41】混合物を約1-25分間約100-150℃の間の温度に加熱する請求項40の方法。

【請求項42】その重量の少なくとも約20%の平衡における水分吸収を有する重合体を形成するために、少なくとも約30重量%のエチレンオキシド基を含むポリエーテルポリオールを提供することをさらに含む請求項39の方法。

【請求項43】プレポリマーと残りのポリオール成分との反応前にポリオール成分の一部とイソシアート成分との反応によりイソシアート末端プレポリマーを形成することをさらに含む請求項39の方法。

【請求項44】特別のポリオール成分及びイソシアート成分並びにそれらのモル比を選択して、式

【数2】

$$\alpha \approx \frac{\sum_{i=1}^n X_i (F_i - r)}{(1.05 - r) M_w} \quad (1)$$

(式中、iはnが反応体成分の数であるとき1-nであり、X_iはi番目の成分のモル分率であり、F_iはi番目の官能度であり、rはNCO/OHモル比であり、M_wはポリオールの分子量である)により規定される約10⁻⁴-10⁻³の間の橋かけ密度アルファ(α)に橋かけ結合される重合体を形成することをさらに含む請求項39の方法。

【請求項45】2より大きいヒドロキシル官能度を有するようにポリオール成分を選択して所望の橋かけ密度を得ることをさらに含む請求項44の方法。

【請求項46】2より大きいイソシアート官能度を有するようにイソシアート成分を選択して所望の橋かけ密度を得ることをさらに含む請求項44の方法。

【請求項47】裏材上に層の形で重合体を設けることをさらに含む請求項44の方法。

【請求項48】剥離層上に層の形で重合体を設けることをさらに含む請求項47の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリウレタン感圧粘着

剤に関する。さらに詳しくは、本発明は、ヒトの皮膚への適用のための医療用具に使用されるのに特に好適なように、高度の水の吸収及び／又は高い水蒸気透過能力を示すポリウレタン感圧粘着剤に関する。本発明の他の態様は、その中にこれらポリウレタン感圧粘着剤を配合されたフィスティル形成装置及び創傷ドレッシングを含む医療装置に関する。

【0002】

【従来の技術】1950年代の初めまで、皮膚の適用のための通常使用されている感圧粘着剤（「P S A」）は、低分子量粘着剤、可塑剤、安定剤などを配合された天然又は合成のゴム組成物に基づいていた。これらの粘着剤は、完全に疎水性でありさらに水を吸収できない不利を有した。そのため、これら粘着剤は、カバーされた領域の下に水を捕捉し、しばしば皮膚のふやけ又は他の皮膚の損傷を起こす。さらに、これら粘着剤に配合される低分子量成分は、しばしば皮膚に浸透し、炎症又は増感を生ずる。ポリアクリレートP S Aは、一部それらの自己粘着性により、ゴムに基づく粘着剤より優れている。この性質は、それらをして、潜在的なアレルゲン性を変性する剤又は粘着剤を必要とせずに、単一の成分の重合材料として製造されることになる。しかし、これらの粘着剤は、しばしば、皮膚を炎症及び／又は増感させるだろう量で、不純物として未反応の残留アクリル単量体を含む。これらのポリアクリレートP S Aは、ゴムに基づく粘着剤よりも水分又は水蒸気を遙かに通すが、それらは、かなりな量の水分又は水を吸収できない。そのため、皮膚又は創傷のケアの適用に長い間使用されると、粘着は、妥協されるか及び／又は皮膚の損傷又はふやけが生ずる。

【0003】これらポリアクリレートP S Aの一つの変法は、Ansellの米国特許第4914173号に開示されている。その特許の特定のP S Aは、多官能性イソシアナートとポリオキシアルキレンジオールモノアルキルエーテルとの反応生成物であるイソシアナートプレポリマーとアクリル酸又はメタクリル酸のヒドロキシル含有エステルとを反応させて、多官能性プレポリマーを形成させ、次に照射により重合体を橋かけ結合させて、自己粘着性ではないが水和されたとき95重量%までの水を吸収できるP S Aを形成する。粘着剤が水分又は含温の環境と接触する適用では有用であるが、これらの接着剤は、或る用途について皮膚への粘着に十分なタック性又は最初の粘着性を有しない。皮膚そして特に創傷のケアの適用に関するP S A処方の進歩は、Chenの米国特許第3339546号に開示されているような、1種以上の水溶性又は膨張可能なヒドロコロイド及びタック性の粘性重合体物質例えばポリイソブチレンを含む組成物の開発である。他の例は、Doyleらの米国特許第4551490号であり、それは、ポリイソブチレン又はポリイソブチレン及びブチルゴムのブレンド、スチ

レン性基又はブロックタイプ共重合体、鉱油及び水溶性ヒドロコロイドガム及び粘着剤を含む医療用感圧組成物を開示している。これらヒドロコロイド含有P S Aは、皮膚への所望の粘着をもたらすという利点を有するとともに、創傷の浸出物を含む上皮を通る水の損失（即ち発汗）又は他の体液を吸収可能である。ヒドロコロイド含有P S Aは、医療適用例えばフィスティル形成装置及び創傷ドレッシングに使用されることが分り、その場合、粘着剤は、皮膚を損なうことなく数日間皮膚の上に装置を維持する。しかし、現在のヒドロコロイドP S Aは、それらが、不透明であり、完全に最初のタックを失い、そして過剰の水吸収に分解し勝ちである点で、或る限界を有する。

【0004】ポリウレタンは、ジオール又はポリオール及びジイソシアナート又はポリイソシアナートの重合生成物である。ポリウレタン化学の広い応用に拘らず、ポリウレタンに基づくP S Aは、広く用いられず、現在まで二三の特定の適用にのみ適していることが分った。P S Aに要求される弾性及び粘性の好適なバランスは、従来のポリウレタン物質に容易に達成できなかった。現在のポリウレタンに基づく粘着剤は、弱い弾性物として、又は単に高い粘度の液体としての何れかで機能する。弾性タイプポリウレタンからなる粘着剤は、それらが適用された表面から次第にはがれることにより、働くくなり勝ちである。概して実質的に過剰のポリオールを使用することにより得られる高粘度タイプポリウレタンは、取り除いたとき残留物を残し、そしてそれらの凝集強さは、余りに低く多くの適用に適用されるストレスに抵抗できない。

【0005】ポリウレタンにおける粘弹性のこのバランスを達成する困難さは、従来技術のポリウレタンP S Aの文献の不十分さを説明する。Allensらの米国特許第4497914号は、親水性充填剤例えばセルロース性ガム又は天然のガムを配合した、有機ポリイソシアナートと1種以上の二官能性又は多官能性のヒドロキシル化合物例えばプロピレンオキシド又はエチレンオキシドから誘導されたポリオールとの反応により製造されたポリウレタンからなるフィスティル形成ガスケット粘着剤を開示している。粘着剤は、自己保持性ポリウレタン粘着組成物内に物理的に内包された分散した親水性充填剤により、体液を吸収できる。Muellerらの米国特許第3930102号は、0.71-0.85の範囲のNCO/OH比を使用する三官能性プロピレンオキシド由来ポリオール及び脂肪族ジイソシアナートの反応により生成された自己粘着性ポリウレタンコーティングを有するウエップスティックの製造を開示している。このタイプのウエップスティックは、ラベル及びテープの生成に好適であると言われている。しかし、これらの組成物は、体液の吸収を行わせるほど十分に親水性ではない。そのため、適切な水分吸収又は透過能力を有し、そして他の所

望の性質例えは透明性、体の形への適合性、早いタック、適用に応じて調整できる粘着強さ、高い潤滑強さ及び低温流れの存在を有する皮膚の適用のためのポリウレタン感圧粘着剤の必要性が存在する。

【0006】

【発明の概要】本発明は、過剰のヒドロキシル官能度、約0℃より低いガラス転移温度、その重量の少なくとも約20%の平衡における水分吸収及び/又は37℃及び90%相対湿度勾配で測定された少なくとも約300g/m²/24時間の水蒸気透過速度を有するポリウレタン重合体を含む感圧粘着剤に関する。有利には、重合体のガラス転移温度は約-30℃より低く、平衡における水分吸収はその重量の少なくとも約100%であり、及び/又は水蒸気透過速度は少なくとも約500g/m²/24時間である。これら重合体は、重合体の巾1cm当り約0.3-4ニュートン好ましくは約0.5-3.5ニュートンのヒトの皮膚へのはがれ粘着をもたらす。好ましくは、ポリウレタン重合体は、1より小さいイソシアナート部分対ヒドロキシル部分のモル比でのイソシアナート成分及びポリオール成分の反応により形成され、成分の少なくとも1種は、橋かけ結合を促進するための2より大きい官能度を有する。重合体は、式1(式中、Iはnが反応体成分の数であるとき1-nであり、X_IはI番目の成分のモル分率であり、F_IはI番目の官能度であり、rはNCO/OHモル比であり、Mwはポリオールの分子量である)により規定される約10⁻⁴-10⁻³の間の橋かけ密度アルファ(α)に橋かけ結合される。イソシアナート成分は脂肪族ポリイソシアナートであるとき、橋かけ密度は、好ましくは約2×10⁻⁴-10⁻³の間であり、一方芳香族ポリイソシアナートでは、橋かけ密度は好ましくは約4×10⁻⁴-9×10⁻⁴の間である。

【0007】好ましいモル比は、約0.5-0.99であり、さらに好ましくは約0.65-0.9である。ポリオール成分は、有利には、約1000-10000の間の分子量を有するポリエーテルポリオール例えばエチレンオキシド又はプロピレンオキシド基を含むホモ重合体又は共重合体を含む。ポリオール成分は、又ヒドロキシル末端プレポリマーであってよい。水分吸収粘着剤が望まれるとき、ポリオール成分は、少なくとも約30重量%のエチレンオキシド基を含むポリエーテルジオール又はトリオールである。イソシアナート成分は、2に等しいか又はそれより大きい官能度を有し、脂肪族ポリイソシアナート、芳香族ポリイソシアナート、又はその組合せであってよい。又、イソシアナート成分は、イソシアナート末端プレポリマーであってよい。理解されるように、少なくとも1種のイソシアナート又はポリオール成分は、重合体の所望の橋かけ結合を得るために2より大きい官能度を有しなければならない。本発明は、又上記の感圧粘着剤の層、並びに層の一つの側の少なくと

10

20

30

40

も一部と接触する裏材を含む皮膚に適用されるための医療用具に関する。裏材は、天然又は合成繊維、織った又は織っていないファブリック、紙又は熱可塑性物である。又裏材と反対の感圧粘着層の側と接触する剥離層は、使用前に粘着剤を保護するために含まれてもよい。従って、剥離層は、感圧粘着層例えはシリコーンコーティングに永久に結合しない材料を含む。

【0008】この医療用具は、又皮膚と接触しそしてそれに用具を確保するために、裏材の層の一つの側の少なくとも一部上の上記の感圧粘着剤の層及び裏材の層を含むことができる。この用具は、有利には、感圧粘着層が吸収材料の少なくとも一部に隣接して位置する、水分又は含温の環境に配置されるために位置する水分又は水吸収材料を含む。もし吸収材料が円板の形であるならば、感圧材料の層は、円板の周辺と結合しそしてそれを少なくとも一部囲むことができる。支持層は、吸収材料について提供され、感圧粘着層は、支持層の周辺の少なくとも一部上に結合し、そして円板の全周辺を囲む。他の態様では、医療用具は、さらに、他の医療装置例えはパッゲ又は容器への接続のための結合部材を含む。従って、円板は、それを通る流体の通過を許すためのその中に開口を含むだろう。患者への確保アタッチメントを設けそして漏れを防ぐために、感圧粘着層を支持層に結合するための手段例えは超音波溶接が使用できる。従って、本発明の医療用具又は装置は、フィステル形成装置、創傷ドレッシング、医療テープ、包帯、失禁装置、皮膚科学装置、経皮装置、外科用切開ドレーブ又は静脈内カテーテル確保装置の形で提供できる。

【0009】本発明の他の態様は、1より小さいイソシアナート部分対ヒドロキシル部分のモル比でイソシアナート成分及びポリオール成分の混合物を提供し、橋かけ結合を促進するために2より大きい官能度を有するようにな成分の少なくとも一つを選択し、そして触媒の存在下イソシアナート成分及びポリオール成分を反応させて約0℃より低いガラス転移温度、その重量の少なくとも約20%の平衡における水分吸収及び/又は37℃及び90%相対湿度勾配で測定された少なくとも約300g/m²/24時間の水蒸気透過速度、そして重合体の巾1cm当り約0.3-4ニュートンのヒトの皮膚へのはがれ粘着を有するポリウレタン重合体を形成することを含む皮膚への適用のための感圧粘着剤を製造する方法に関する。混合物は、基体上に注型され、そして重合体の層を形成するのに十分な約100-150℃の間の温度及び十分な約1-25分間の間の時間加熱される。この層は、裏材又は剥離層の上に設けられ、そして重合体の巾1cm当り約0.3-4ニュートン好ましくは約0.5-3.5ニュートンのヒトの皮膚へのはがれ粘着を有するだろう。

【0010】図1は、脂肪族ジイソシアナートから製造された感圧ポリウレタン粘着剤のはがれ強さに対する α

値の効果を示すグラフである。図2は、芳香族ジイソシアートから製造された感圧ポリウレタン粘着剤のはがれ強さに対する α 値の効果を示すグラフである。図3は、生体内のはがれ強さ対生体外の感圧ポリウレタン粘着剤のはがれ強さ間の相関を示すグラフである。図4は、本発明によるPSAを含むフィステル形成ガスケットの正面図である。図5は、図4のガスケットの背面図である。図6は、図4及び5のガスケットの拡大断面図である。

【0011】本発明は、ポリウレタン感圧粘着組成物並びにこれら粘着剤を配合した医療用具又は装置を提供する。これらの粘着剤は、皮膚との接触を必要とする適用に特に適している。そのため、それらは、フィステルケア及び失禁器具、包帯、ドラッグデリバリーシステム、及び皮膚に結合されることを目的とする他の装置の粘着剤として使用できる。医療用途に適したポリウレタン感圧粘着剤が二つの明確な特徴を有しなければならないことを見出した。一つの特徴は、適用部位からの上皮を通る水及び/又は粘着剤と接触するようになる他の体液の損失を除くそれらの吸収性及び/又は透過性である。他の特徴は、ポリウレタンの凝集及び粘着のみごとなバランスである。又、凝集及び粘着のこのバランスは、十分に規定された限界内に重合体の橋かけ結合をコントロールすることにより得ることができる。ポリウレタンは、約1000-約10000の分子量を有するポリオール又はこれらポリオールの混合物とイソシアート例えばポリイソシアートとを反応させることにより製造される。任意の広い範囲のポリオールが使用できるが、結晶性でないものが最も適している。例示のポリオールは、ポリエーテルジオール又はトリオール(エチレンオキシ

ド及びポリプロピレンオキシド)の重合体及び共重合体)例えばOlin(例えばPoly Gシリーズ)から入手可能なものも含む。一般に、比較できる処方のために、より高い分子量のポリオールが、得られる粘着剤に、より大きなはがれ強さをもたらすだろう。増大した水分又は水の吸収性がPSAに望まれるとき、顕著な量のポリオキシエチレンを含むポリオールが、重合体の親水性を増すために使用される。これらのポリオールは、重合体をしてその重量の少なくとも約20%そして40

0-100%の量で水を吸収するために、少なくとも約30%のポリオキシエチレンを含むべきである。

【0012】この態様で有用な代表的なポリオールは、Dow ChemicalのXUS15176、並びにUnion Carbide Corporationから種々の分子量で入手可能な種々の市販のCarbowaxを含む。代表的なCarbowaxは、数字は分子量を表すPEG(Carbowax1450)及びPEG(Carbowax8000)である。ポリオール中に存在するポリオキシエチレンの割合は、ポリウレタンの親水性の度を決定するだろう。ポリオキシエチレンの量を増すことは、最終の生成物に強い親水性を促進し、一方より低い親水性は、ポリオール中のポリオキシエチレンの割合を増すことにより生ずる。使用されるポリオールの官能度は、少なくとも2でありそして通常2より大きく、高い官能度は、ポリウレタンの増加した橋かけ結合をもたらす。多数の好適なポリオールは、以下の表1にリストされる。

【0013】

【表1】

好適なポリオール

| 成分 : | | 官能度 | 当量 | EPO % | 供給者 |
|-------------|-----------|-----|---------|-------|---------|
| POLY G | 55-28 | 2 | 2025.00 | 30 | OLIN |
| | 55-37 | 2 | 1512.00 | 30 | OLIN |
| | 55-56 | 2 | 978.00 | 45 | OLIN |
| | 76-120 | 3 | 457.00 | 30 | OLIN |
| | 83-34 | 3 | 1576.00 | 70 | OLIN |
| | 85-28 | 3 | 2025.00 | 10 | OLIN |
| | 85-36 | 3 | 1508.00 | 17 | OLIN |
| VORANOL | 5148 | 3 | 2357.00 | 19 | DOW |
| | 5287 | 2 | 1018.00 | 12 | DOW |
| | 5471 | 3 | 1603.00 | 14 | DOW |
| VORAN | 220-037 | 2 | 1500.00 | 0 | DOW |
| | 232-034 | 3 | 1636.00 | 14 | DOW |
| | 240-446 | 4.5 | 125.10 | 0 | DOW |
| | 240-800 | 4 | 69.70 | 0 | DOW |
| | 270-370 | 7 | 155.90 | 0 | DOW |
| XUS | 15176.00 | 2 | 1500.00 | 30 | DOW |
| MULTRANOL | 3400 | 3 | 1000.00 | 0 | MOBAY |
| MULTRANOL | 3801 | 3 | 1997.00 | 0 | MOBAY |
| MULTRANOL | 9133 | 3 | 53.95 | 0 | MOBAY |
| DESMOREN | 2500 | 2 | 505.00 | 0 | MOBAY |
| QUADROL | | 4 | 73.00 | 0 | MOBAY |
| CARBOWAX | 1450 | 2 | 714.00 | 100 | CARBIDE |
| | 3350 | 2 | 1638.00 | 100 | CARBIDE |
| | 4600 | 2 | 2352.00 | 100 | CARBIDE |
| | 8000 | 2 | 4141.00 | 100 | CARBIDE |
| TERATHANE | 1000 | 2 | 500 | 0 | DUPONT |
| | 2000 | 2 | 1024.00 | 0 | DUPONT |
| PLURACOL | 380 | 3 | 2235.00 | 0 | BASF |
| POLY THP ER | 1250 | 2 | 625 | 0 | BASF |
| POMREZ | EPD-56 | 2 | 1041.00 | 45 | WITCO |
| | EPD-28 | 2 | 2086.00 | 45 | WITCO |
| | K22-170 | 6 | 308.00 | 90 | WITCO |
| | L49-28 | 3 | 1990.00 | 25 | WITCO |
| | ECPL10007 | 3 | 278.00 | 90 | WITCO |
| WITCONL | PEG1000L | 2 | 505.00 | 90 | WITCO |

【0014】本発明のPSAのポリウレタンを製造するのに使用できるイソシアートは、R (NCO)_n (式 30 中nは少なくとも2好ましくは約2-4であり、Rは約4-26個さらに好都合には約6-20個そして一般に約6-13個の炭素原子に及ぶ脂肪族、脂環族、脂肪族-脂環族、芳香族又は脂肪族-芳香族基である)により表される。ジイソシアートの代表的な例は、脂肪族イソシアート例えばテトラメチレンジイソシアート、ヘキサメチレンジイソシアート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアート、二量体酸ジイソシアート、イソホロンジイソシアート、ジエチルベンゼンジイソシアート、デカメチレン1、10-ジイソシアナー 40 ト、シクロヘキシレン1、2-ジイソシアート及びシ

クロヘキシレン-1、4-ジイソシアート並びに芳香族イソシアート例えば2、4-及び2、6-トリレンジイソシアート、4、4-ジフェニルメタンジイソシアート、1、4-ナフタレンジイソシアート、ジアニシンジイソシアート、トルイジンジイソシアート、m-キシリレンジイソシアート、テトラヒドロナフタレン-1、5-ジイソシアート及びビス(4-イソシアントフェニル)メタンを含む。2より大きい官能度を有する重合性ポリイソシアート例えばネオペンチルテトライソシアートも、又使用できる。多数の好適なイソシアートは、以下の表2にリストされる。

【0015】

【表2】

好適なイソシアナート

| 成分 : | 官能度 | 当量 | 供給者 |
|---------------|-----|--------|----------|
| PAPI 94 | 2.2 | 131.50 | DOW |
| PAPI 2580 | 3 | 139.60 | DOW |
| ISONATE 2181 | 2 | 182.60 | DOW |
| ISONATE 2125M | 2 | 125.50 | DOW |
| MONDUR MR | 2.7 | 131.00 | MOBAY |
| MONDUR CD | 2 | 143.00 | MOBAY |
| MONDUR CB75 | 3 | 323.00 | MOBAY |
| DSMODUR W | 2 | 132.00 | MOBAY |
| TMXDI | 2 | 122.10 | CYANAMID |
| CYTHANE 3160 | 3 | 404.00 | CYANAMID |
| TDI 80 | 2 | 87.00 | OLIN |
| DMI 1410 | 2 | 295.77 | HENKEL |

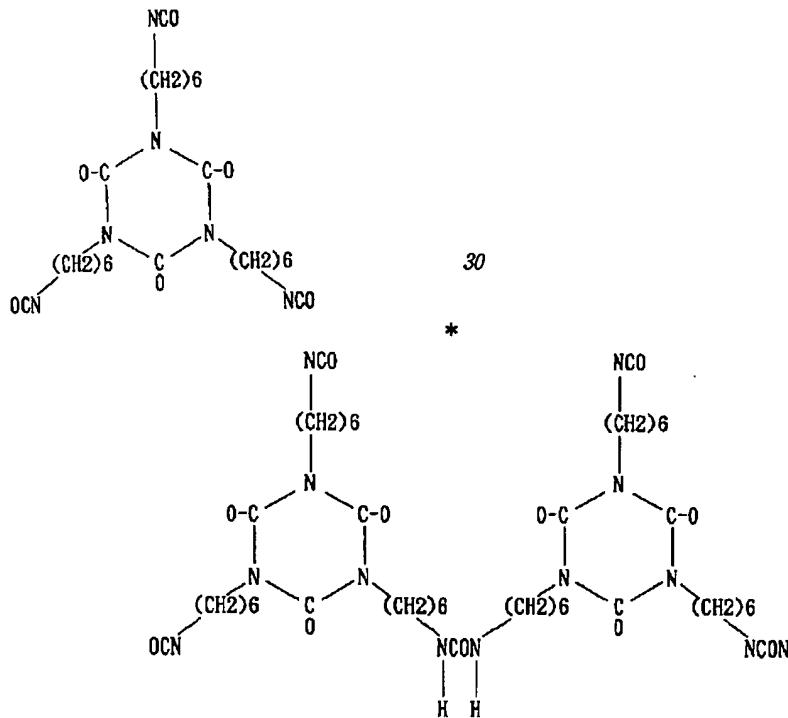
【0016】さらに、二官能性-及び三官能性イソシアナートの混合物は、市販されており、使用されて2及び3の間の官能度を有するイソシアナート成分を得ることができ、一方三官能性及び四官能性イソシアナートの混合物は使用されて3及び4の間の官能度を得ることができる（即ち、Miles、Perkaside、PAからのDESMODUR N 3300）。これらの三官能性及び四官能性イソシアナートは、以下で示される。

* 【0018】

【化2】

【0017】

【化1】



【0019】Desmodur N 3300は、約3.4-3.6の官能度を有し、それは上記の2種のイソシアナートの混合物である。このイソシアナート化合物は、それが無毒の分解生成物を生ずる脂肪族イソシアナート誘導体であるため、毒性の点から好ましい。その上、上記のイソシアナート化合物は、互いに混合されるか、又は上記のジイソシアナートと混合されて、イソシ

アナート成分の所望の官能度を達成できる。一般に、ポリウレタンは、約75-95%のポリオール及び約5-25%のポリイシシアナートから製造される。相対的な量は、これらのポリウレタンが過剰のヒドロキシル官能度を有するように、NCO/OHの比が約0.5-0.99の間そして好ましくは約0.65-0.9の間であるように、選択される。本発明のポリエーテルポリウレ

タン粘着剤を製造するのに、ポリオール及びポリイソシアナートは、この反応に周知の触媒例えは錫塩及び有機錫エステル例えはジブチル錫ジラウレート及びオクタン酸第一錫の存在下反応する。有利な触媒は、Air Products and Chemicals, Inc. によるMETACURE T-12であり、それはこの触媒が医療用途についてFDAにより承認されそして満足すべき反応を与えるからである。粘着剤は、先ずイソシアナート、ポリオール及び触媒の混合物を所望の基体の上に注型し、約100-150°Cで約1-25分間好ましくは約3-10分間加熱することによりそれを硬化することにより製造される。ポリオールの一部及びイソシアナートからイソシアナート末端プレポリマーを最初に形成し、次にそのプレポリマーと残りのポリオールとを反応させることもできる。上記のように、イソシアナートに比べて大きな等量のポリオールが存在し、最終の重合体は、事実、ポリオール末端ポリウレタン重合体である。又、感圧粘着剤が0°Cより低く好ましくは-30°Cより低いガラス転移温度(Tg)を有することが好ましい。そのため、使用される結晶性ポリオールの量は、もしあるならば、最低にしなければならない。結晶性ではない又は結晶化しないポリオール又は反応中相分離を生じないポリオールを選ぶことにより、透明な無色の重合体が得られる。着色した重合体は、又光又は熱のエネルギーを吸収できそして色を生ずる転換を行うことのできる多数の結合を含まない重合生成物を形成するイソシアナート及びポリオール成分を選択することにより避けることができる。

【0020】本発明の感圧ポリウレタン粘着剤は、それぞれ、37°C及び90%相対湿度勾配で測定されるとき、少なくとも300そして好ましくは500g/m²/日より大きいMVTR(平衡で)を有する。これらの粘着剤が皮膚上に適用されるとき、皮膚は「呼吸」でき、皮膚の発汗により生じる過剰の水分は、粘着剤を通して皮膚の劣化を防ぎ、一方或る水分は、治癒を促進する環境をもたらすために維持される。PSAが水分又は湿分の多い環境に遭遇する適用では、PSAは、所望のMVTRをもたらすことに加えて、粘着剤の重量に基づいて20%より多い水を吸収するように処方できる。これらの粘着剤は、重合体の親水性を増すために顕著な量のポリオキシエチレンを含むポリオールとともに処方される。上記のCarbowaxポリオールは、70重量%に及ぶポリオキシエチレンを有するものが入手可能であり、重合体の所望の水吸収性をもたらすために使用できる。これらの水吸収性粘着剤は、前述のPSAの必要な性質の全てを含む。本発明の感圧粘着剤の他の特徴は、浸出物の量が比較的少ないことである。ゲルクロマトグラフィーの検討は、未反応ポリオールが抽出された媒体中の唯一の成分であることを示す。さらに、浸出物の量は、重合体を形成するのに使用される成分のモ

ル比、重合体の橋かけ結合の度合及びポリオール成分の化学的性質によりコントロールできる。物質の感圧粘着剤の性質の定量的測定は、所望の基体に対するそのはがれ強さである。医療用粘着剤のための所望の基体は、生きているヒトの皮膚であるが、はがれ強さは、標準の基体、即ち品質コントロールの目的のためのステンレス鋼テストパネル上でさらに好都合に測定される。これらのテスト値は、ヒトの皮膚への粘着に望まれるものに相関できる。上記のように、医療用途のためのポリウレタン粘着剤に関するヒトの皮膚へのはがれ強さは、裏材並びに粘着剤がその使用中出会うと予想されるストレスに応じて、粘着剤の巾1cm当たり約0.3-4ニュートンそして好ましくはヒトの皮膚への粘着のために巾1cm当たり約0.5-3.5ニュートンに及ぶ、ポリウレタン粘着剤のはがれ強さは、所定の裏材及び所定の粘着剤の厚さでは、橋かけ結合の程度の閾数であり、それは即ちポリウレタン重合体を形成するのに使用される成分の官能度に依存することか分った。橋かけ結合の程度は、単位重量当たりの橋かけ結合の数として表示できる。橋かけ結合の程度が大きくなるにつれ、はがれ粘着は低くなり、はがれ粘着は、橋かけ結合の程度に逆比例することが分っている。この橋かけ密度がポリウレタン成分の分子パラメーターの相互作用の閾数であることがさらに分った。これらの成分を配合する数学的関係は、特定の医療用途のためのポリウレタンPSAの形成をもたらす成分の種類及び割合の最適の組合せを規定するために誘導された。この関係は、重合体の橋かけ結合の程度を表す α と名付けられた値を計算するのに使用できる。従つて、反応剤の平均の官能度、NCO/OHモル比及びポリオールの分子量に基づく α 値は、どの重合体が本発明の教示に従って有用であるかどうかを選択するのと同時に、他の重合体に関する一つの重合体の性能の目安として使用できる。

【0021】以下の表示は、 α を計算するのに使用される変数間の関係を示す。上記のように、はがれ強さは、橋かけ結合の程度に逆比例し、それは(所望のはがれ強さ) = K / (重合体の単位重量当たりの橋かけ結合の数)により表示でき、重合体の単位重量当たりの橋かけ結合の数は、数1(式中、1はnが反応体成分の数であるとき1-nであり、X1は1番目の成分のモル分率であり、F1は1番目の官能度であり、rはNCO/OHモル比であり、Mwはポリオールの分子量である)により計算される α に比例する。そのため、所定のポリウレタン処方物において、異なるパラメーターの相互作用は、粘着剤のはがれ強さを支配する。これらのパラメーターの相互依存及び上記の式へのその一致は、図1及び2に示されるように、それらのはがれ強さに対する多数のポリウレタン粘着剤処方物に関する α 値をプロットすることにより立証された。これらの図に関する支持するデータは、表3及び4に示される。

【0022】

* * 【表3】

芳香族イソシアナートに基づくポリウレタン処方

ポリオール ジイソシアナート 性質

| XUS 15176 | POLY G- 55-28 | POLY G- 55-58 | POLY G- 63-34 | DBG | ISON 2181 | PAPI 2580 | NCO/OR 比 | η-ル cm | η _{inh} N/cm | 水取 率 |
|--------------|------------------|------------------|------------------|------|--------------|--------------|-------------|-----------|--------------------------|---------|
| | 27.37 | 19.80 | 42.47 | 1.42 | | 8.84 | 0.722 | 1.00 | 0.73 | 428 |
| | 30.84 | 29.76 | 23.90 | 3.23 | | 12.28 | 0.723 | 0.88 | 2.53 | 398 |
| | 30.53 | 29.76 | 23.94 | 3.22 | | 12.26 | 0.723 | 0.80 | 1.48 | 360 |
| | 21.63 | 33.10 | 34.98 | 1.17 | | 8.11 | 0.735 | 1.00 | 0.50 | 383 |
| | 21.47 | 33.13 | 35.06 | 1.22 | | 9.12 | 0.728 | 0.63 | 1.07 | 349 |
| | 21.01 | 34.05 | 34.58 | 1.15 | | 9.20 | 0.741 | 1.05 | 0.77 | 309 |
| | 21.87 | 34.68 | 36.66 | | | 6.84 | 0.704 | 1.20 | 0.85 | 389 |
| | 34.92 | 55.89 | | | | 9.20 | 0.825 | 1.07 | 0.48 | 268 |
| | 41.22 | 43.51 | 2.91 | | | 12.35 | 0.709 | 1.10 | 0.98 | 431 |
| | 41.82 | 50.61 | | | | 7.58 | 0.724 | 0.90 | 0.23 | 456 |
| | 41.82 | 50.61 | | | | 7.58 | 0.724 | 0.80 | 0.22 | 452 |
| | 41.82 | 50.61 | | | | 7.58 | 0.724 | 1.10 | 0.27 | 443 |
| | 41.82 | 50.61 | | | | 7.57 | 0.723 | 0.73 | 0.70 | 554 |
| | 41.83 | 50.63 | | | | 7.54 | 0.720 | 0.45 | 1.18 | 513 |
| | 42.14 | 45.14 | 1.52 | | | 11.20 | 0.798 | 0.60 | 0.53 | 474 |
| | 42.52 | 45.70 | 1.54 | | | 10.24 | 0.722 | 0.52 | 2.76 | 550 |
| | 42.52 | 45.70 | 1.24 | | | 10.24 | 0.722 | 0.78 | 1.40 | 584 |
| | 42.63 | 45.87 | 1.54 | | | 10.26 | 0.724 | 0.50 | 0.91 | 685 |
| | 42.63 | 45.85 | 1.54 | | | 9.98 | 0.703 | 0.40 | 1.35 | 751 |
| | 42.75 | 45.88 | 1.57 | | | 10.30 | 0.724 | 0.90 | 2.58 | 429 |
| | 50.35 | 40.51 | | | | 9.15 | 0.848 | 0.69 | 0.79 | 507 |
| | 50.63 | 41.15 | | | | 8.23 | 0.756 | 0.55 | 0.56 | 465 |
| | 50.96 | 41.04 | | | | 8.00 | 0.732 | 0.50 | 0.77 | 582 |
| | 50.97 | 41.05 | | | | 7.98 | 0.730 | 0.60 | 1.36 | 580 |
| | 51.10 | 41.17 | | | | 7.73 | 0.705 | 0.01 | 0.67 | 658 |
| | 51.10 | 41.17 | | | | 7.73 | 0.705 | 0.65 | 1.84 | 480 |
| | 51.11 | 41.17 | | | | 7.72 | 0.705 | 0.50 | 0.50 | 654 |
| | 51.11 | 41.16 | | | | 7.73 | 0.705 | 0.59 | 1.43 | 671 |
| | 51.23 | 41.25 | | | | 7.53 | 0.685 | 0.40 | 1.09 | 847 |
| | 70.13 | 15.06 | 2.17 | | | 12.63 | 0.740 | 0.48 | 1.42 | 328 |
| | 88.39 | | 2.26 | | | 14.35 | 0.802 | 0.70 | 0.81 | 194 |
| | 88.83 | | 2.27 | | | 13.90 | 0.774 | 0.50 | 1.67 | 283 |
| | 89.44 | | | | | 10.56 | 0.826 | 0.70 | 0.79 | 209 |
| | 89.76 | | | | | 10.24 | 0.798 | 1.00 | 2.05 | 293 |
| | 90.16 | | | | | 9.84 | 0.763 | 0.60 | 0.48 | 286 |
| | 90.18 | | | | | 9.82 | 0.782 | 0.77 | 0.52 | 271 |
| | 90.20 | | | | | 9.80 | 0.759 | 0.53 | 1.61 | 350 |
| | 90.25 | | | | | 9.75 | 0.755 | 0.66 | 2.50 | 282 |
| | 90.26 | | | | | 9.74 | 0.755 | 0.50 | 1.12 | 359 |
| | 90.26 | | | | | 9.74 | 0.754 | 0.40 | 1.07 | 361 |
| | 90.27 | | | | | 9.73 | 0.754 | 0.45 | 2.34 | 268 |
| | 90.32 | | | | | 9.75 | 0.755 | 0.50 | 1.03 | 344 |
| | 90.41 | | | | | 9.71 | 0.752 | 0.38 | 1.24 | 293 |
| | 90.51 | | | | | 9.49 | 0.733 | 0.40 | 1.74 | 443 |
| | 90.65 | | | | | 9.35 | 0.721 | 0.40 | 1.42 | 351 |
| | 71.38 | | 21.70 | | | 6.93 | 0.809 | 0.78 | 0.91 | 180 |
| | 89.02 | | 24.29 | | | 4.67 | 0.724 | 0.50 | 2.07 | 360 |
| | 67.18 | | 26.63 | | | 6.19 | 0.886 | 0.60 | 1.03 | 289 |
| | 47.26 | | 47.14 | | | 5.58 | 0.752 | 0.70 | 0.28 | 298 |
| | 47.35 | | 47.41 | | | 5.24 | 0.702 | 0.70 | 0.84 | 355 |
| | 47.51 | | 47.51 | | | 5.00 | 0.688 | 0.70 | 1.98 | 414 |
| | 47.71 | | 47.81 | | | 4.79 | 0.639 | 0.40 | 4.13 | 364 |
| | | | 91.78 | 0.82 | | 7.40 | 0.720 | 0.90 | 0.44 | 615 |
| | | | 91.94 | | | 8.08 | 0.756 | 2.20 | 0.28 | 571 |

【0023】

【表4】

脂肪族イソシアートに基づくポリウレタン処方

| POLY G- | DESMODUR N-3300 | DESMODUR N | NCO/OH 比 (W/W) | はがれ 強さ (N/cm) | 水吸込み (%) |
|---------|--------------------|---------------|----------------------|---------------------|-------------|
| 55-37 | 5.484 | 2.150 | 0.88 | 0.278 | 112.8298 |
| 92.200 | 5.808 | 1.892 | 0.88 | 0.280 | 107.8190 |
| 92.292 | 5.458 | 2.250 | 0.90 | 0.314 | 117.7052 |
| 92.106 | 5.802 | 2.092 | 0.90 | 0.331 | 108.7643 |
| 92.578 | 5.832 | 1.590 | 0.80 | 0.400 | 137.7215 |
| 92.483 | 5.826 | 1.691 | 0.82 | 0.426 | 132.7077 |
| 92.481 | 5.406 | 2.050 | 0.85 | 0.431 | 114.4501 |
| 92.294 | 5.814 | 1.882 | 0.86 | 0.496 | 116.5878 |
| 92.671 | 5.480 | 1.849 | 0.82 | 0.514 | 142.0639 |
| 92.669 | 5.123 | 2.206 | 0.86 | 0.564 | 128.2756 |
| 92.767 | 5.486 | 1.747 | 0.80 | 0.589 | 140.8154 |
| 92.388 | 5.820 | 1.792 | 0.84 | 0.595 | 126.4657 |
| 92.576 | 5.475 | 1.949 | 0.84 | 0.598 | 123.5098 |
| 92.794 | 4.533 | 2.673 | 0.90 | 0.629 | 95.4500 |
| 92.771 | 5.842 | 1.387 | 0.78 | 0.643 | 159.5735 |
| 92.676 | 5.836 | 1.487 | 0.78 | 0.676 | 155.8120 |
| 92.860 | 5.139 | 2.007 | 0.82 | 0.682 | 150.7584 |
| 92.889 | 4.536 | 2.573 | 0.88 | 0.708 | 119.9588 |
| 92.765 | 5.128 | 2.107 | 0.84 | 0.723 | 149.9817 |
| 92.866 | 5.848 | 1.286 | 0.74 | 0.750 | 197.1354 |
| 92.920 | 4.300 | 2.780 | 0.90 | 0.755 | 123.6279 |
| 92.667 | 4.765 | 2.567 | 0.90 | 0.757 | 126.4355 |
| 93.054 | 5.144 | 1.803 | 0.78 | 0.761 | 172.0021 |
| 92.985 | 4.542 | 2.472 | 0.86 | 0.767 | 154.2247 |
| 92.958 | 5.496 | 1.545 | 0.78 | 0.787 | 176.4395 |
| 92.479 | 5.112 | 2.408 | 0.90 | 0.798 | 118.0265 |
| 93.016 | 4.304 | 2.680 | 0.88 | 0.801 | 122.3668 |
| 92.858 | 4.775 | 2.367 | 0.86 | 0.805 | 132.7454 |
| 92.856 | 5.139 | 1.906 | 0.80 | 0.805 | 172.8320 |
| 92.863 | 5.491 | 1.846 | 0.78 | 0.827 | 180.9655 |
| 92.574 | 5.118 | 2.308 | 0.88 | 0.850 | 127.8587 |
| 93.081 | 4.547 | 2.372 | 0.84 | 0.853 | 201.9966 |
| 93.112 | 4.309 | 2.579 | 0.86 | 0.866 | 148.8468 |
| 93.177 | 4.552 | 2.271 | 0.82 | 0.890 | 238.1298 |
| 92.763 | 4.770 | 2.467 | 0.88 | 0.925 | 137.7454 |
| 93.149 | 5.149 | 1.702 | 0.76 | 0.967 | 225.9732 |
| 93.208 | 4.313 | 2.478 | 0.84 | 0.976 | 172.7290 |
| 93.047 | 4.066 | 2.887 | 0.90 | 0.986 | 129.7297 |
| 93.054 | 5.502 | 1.445 | 0.74 | 0.987 | 210.3826 |
| 93.244 | 4.783 | 1.063 | 0.78 | 1.021 | 187.2292 |
| 93.244 | 5.154 | 1.501 | 0.74 | 1.031 | 242.3910 |
| 93.305 | 4.318 | 2.378 | 0.82 | 1.050 | 192.0912 |
| 93.143 | 4.070 | 2.786 | 0.88 | 1.080 | 143.0732 |
| 93.336 | 4.079 | 2.585 | 0.84 | 1.131 | 168.0455 |
| 93.050 | 4.785 | 2.165 | 0.82 | 1.173 | 192.9631 |
| 93.438 | 4.785 | 1.779 | 0.74 | 1.409 | 284.2116 |
| 93.239 | 4.075 | 2.586 | 0.88 | 1.444 | 209.9978 |
| 93.148 | 4.790 | 2.064 | 0.80 | 1.582 | 255.5226 |
| 93.371 | 4.581 | 2.068 | 0.78 | 1.740 | 241.8005 |
| 93.433 | 4.083 | 2.484 | 0.82 | 1.744 | 223.8487 |
| 92.954 | 4.780 | 2.266 | 0.84 | 1.880 | 161.5703 |
| 93.499 | 4.927 | 2.174 | 0.78 | 1.891 | 310.0115 |
| 93.529 | 4.087 | 2.393 | 0.80 | 2.001 | 242.7349 |
| 93.401 | 4.322 | 2.277 | 0.80 | 2.083 | 243.5749 |
| 93.273 | 4.556 | 2.170 | 0.80 | 2.282 | 274.8556 |
| 93.626 | 4.091 | 2.282 | 0.78 | 2.659 | 258.3830 |

【0024】 $10^{-4} - 10^{-3}$ の範囲内の α 値は、感圧粘着剤に概して要求される凝集及び粘着の特徴の所望のバランスを有する粘着剤を表し、脂肪族ポリウレタンに関して $2 \times 10^{-4} - 10^{-3}$ の α 値そして芳香族ポリウレタンに関して $4 - 9 \times 10^{-4}$ のそれが特に有利である。従って、この処方物に基づいて、当業者は、所望の範囲に入る α 値を有するポリウレタン重合体を得るように、特別のイソシアート及びポリオール成分及びそのモル比を従来通りに選択できる。さらに、 α 値は、重合体の実際の形成前に計算でき、実験的作業は、所望の範囲に α 値を設定するこれらの成分及びモル比を選択した後にのみ必要とする。そのため、当業者は、特別な α 値を有する重合体の選択により、特定の適用にはがれ強さを調整することができる。例えば、創傷ドレッシングは、一般に、比較的多量の液体を吸収する能力を有するが比較的低い程度のはがれ強さを有するPSAを必要とする。それに比べ、医療装置がこれらのPSAにより患者に付着されるとき、比較的高い程度のはがれ強さが通常必要とされる。重合体を形成するのに使用される成

分の任意の特定の組合せが、所望の性質を有するかどうかを数学的に決定でき、そしてもしもしそうでないならば、所望の結果を達成するために α 値を増大又は減少させるのに重合体をいかに修飾するかを数学的に決定できる。

【0025】本発明の感圧粘着生成物は、裏材の上にポリウレタン粘着成分の混合物をコーティングし、ポリウレタン成分を硬化することにより製造される。有用な裏材は、熱可塑性エラストマー例えばポリウレタンフィルム、可塑化PVC、天然又は合成の繊維から作られた織った又は織っていない通気性のファブリック並びに多孔性の紙である。粘着成分は、又剥離ライナー例えばシリコーンコーティングを有するマイラーフィルム及びシリコーンコーティング紙に適用され、次に硬化後取り除かれ裏材上に置かれる。粘着コーティングの厚さは、特定の生成物の適用の要件に応じて約1-60ミルであり、一方裏材は、約0.5-5ミルそして概して約1-2ミルの間の範囲の厚さを有する。上記のポリウレタン感圧粘着剤は、皮膚へ医療装置及び他の物質を付着するのに特に有用である。粘着剤は、包帯、フィステル形成

21

装置、失禁装置、切開ドレープ、静脈内カテーテルホルダー、経皮ドラッグデリバリー装置及び医療テープ例えば創傷被覆テープとして又はそれらに適用される。吸収粘着剤例えは創傷ドレッシングにおけるそれが望まれるとき、高い水吸収性を有する重合体がうまく使用できる。これらのP S Aの皮膚粘着性、即ち皮膚の刺激又は増感のこと及び除去に当つての皮膚又は髪の粘着を欠くことのために、これらの粘着剤は、皮膚に優しく、皮膚の接触が必要な医療分野で非常に有用である。図4-6は、本発明の重合体から作られた粘着剤を含むフィステル形成ガスケット10を示す。この装置は、切開の上に置かれそしてそれを通つて流体が排出できる中心の開口15を有する。開口15に隣接ししかもそれを囲んで、水分の環境並びに開口から排出する流体に抵抗する高い吸収性を有する粘着物質の層20がある。この層20は、好ましくはConvatech, Skillman, New Jerseyから入手可能なSTOMAH ISIVEのような物質から作られる。一方、吸収物質のこの層20は、高いエチレンオキシド含量を含む本発明による感圧粘着剤から作ることができる。又、他の吸収性の高い物質は、たとえ粘着性を有しないものでも、この層20の主な機能が水又は流体に抵抗し吸収することができることのあるので、この成分に関して使用できる。この吸収物質20は、好ましくはポリエチレンフィルム25上に支持される。粘着物質例えはSTOMAH ISIVEなどが使用されるとき、この層20の反対の側（又は作業面）は、剥離ライナー30を含み、それは、意図されていない表面へ粘着する吸収物質への懸念なしに、用具を取り扱うことができる。

【0026】ポリエチレンフィルムの支持体25は、フランジ35に確保され、それは、開口15を通過する流体を貯蔵するためのフィステル瓶又は他の容器を受容するように適合される。従つて、フランジ35は、それへの瓶又は容器の付着を助けるために、ヘリ40及び対応するくぼみ45を含む。フランジ35は、円板状の延長部50に付着する。本発明による支持するための粘着バンド55は、フランジ35の周辺を完全に囲む。このバンド55は、その上に粘着剤例えは実施例9のそれを置いたポリエステル繊維裏材層60を含む。この粘着剤は、65として示される。所望の使用時間前に表面に粘着剤が粘着するのを防ぐために、剥離層70が、裏材層の反対の側（即ち粘着剤面）上に設けられる。図5に示されるように、裏材層は、裏材80の一部を取り除くのを助けそして所望の表面に付着するために粘着剤の面をさらに容易にむきだしにするために、カットノッチ75を含む。粘着バンド55は、フランジ延長部50の頂部に結合し、層65の粘着性のためにそれに粘着する。バンド55とフランジ部分50との間にさらに確実な接続を得るために、プラスチックリング85が、バンド55の裏部材60の上に置かれ、そしてフランジ35の延長

10

部50に超音波溶接される。装置を使用しようとするとき、剥離層70及び30が先ず取り除かれ、そのためバンド55のP S A物質65並びに吸収物質20がむきだしになる。上記のP S A物質65は、皮膚に優しくそして皮膚を損なうことなくそれに確実に結合する。そのため、ガスケットは、吸収層20が粘着性を有するか否かに関係なく所望の場所に維持される。吸収層20が水吸収性の高い物質から作られているとき、それは、それが患者の適切な場所にうまく確保できるような十分なタック又は十分な強さを殆ど發揮しない。そのため、P S A粘着剤65は、患者にガスケットを確実に結合し、吸収層を正しい場所に置いて、吸収剤20の粘着性による全ての次の結合が、時間の経過とともに生ずることができる。又、上記のように、P S A層65は、皮膚が呼吸できるようにして、過剰の流体がその上に蓄積されず、そして皮膚に損傷又は他の有害な作用を生じさせない。

【0027】

【実施例】本発明を不当に制限することなく本明細書に記載された本発明を説明することを目的にしている以下の実施例は、適切な成分及びその量をいかに選択して所望の感圧粘着剤を形成するかをさらに説明する。

実施例

これらの実施例に記載される粘着剤の処方及び性質を理解するために、以下の略号及びテストプロトコールが使用される。

【0028】略号

DESMODUR H：ヘキサメチレンジイソシアナート(Miles, Inc., Perkasie, PA)

DESMODUR N 3300 : 21. 6%のNCO含量を有するヘキサメチレンジイソシアナートに基づく重合性脂肪族イソシアナート(Miles)

DESMODUR W：脂肪族ジイソシアナート即ちジシクロヘキサメチレン-4、4'-ジイソシアナート(Miles)

DEG：ジエチレングリコール（鎖延長剤）

ISON 2181：重合性MDI官能度2 (Dow Chemical Company, Midland, MI)

MEDIFILM MF 428：弾性ポリウレタンフィルム(Bertek, St. Albans, CT)

METACURE T12：ジブチル錫ジラウレート(Air Products, Allentown, PA)

PAPI 94：メチレンビスフェニルイソシアナート及びポリメチレンポリフェニルイソシアナートを含むジフェニルメタンジイソシアナート(Dow Chemical Company)

PAPI 2580 : 30. 8%のNCO含量を有するメチレンジイソシアナート(MDI)を含むポリメチレンポリフェニルイソシアナート(Dow Chemical

50

a1 Company)

POLY G-26-37: ヒドロキシル末端ボリ(オキシアルキレン)ボリオールのポリエーテルジオール(Olin Corporation, Stamford, CT)

POLY G-55-28: 85%エチレンオキシド末端基を有する4000の名目分子量を有するエチレンオキシドキャップジオール(Olin Corporation)

POLY PG 55-37: 85%エチレンオキシド末端基を有する35%のエチレンオキシド及び75%のプロピレンオキシドを含む二官能性ランダムコポリオール(Olin Corporation)

POLY G-55-56: 87%エチレンオキシド末端基を有する2000の名目分子量を有するエチレンオキシドキャップジオール(Olin Corporation)

POLY G-83-34: 高いエチレンオキシド含量を有するヘテロポリエーテルボリオールである4500の名目分子量を有するグリセロールに基づくトリオール(Olin Corporation)

XUS 15176: 分子量3000及び官能度2の30%エチレンオキシド及び70%のプロピレンオキシドの共重合体(Dow Chemical Company)

【0029】ボールタックテスト

サンプルは、Pressure-Sensitive Tape Councilにより刊行された「Test Methods for Pressure-Sensitive Tapes」におけるPSTC-6のRolling Ball Tack Test法に従ってテストした。ステンレス鋼ボールとともにPSTC-6により特定されたStandard Incline Rampを使用した。ランプ(ramp)を感圧粘着サンプルの上に置き、そしてランプの末端からサンプルの中点への距離は、ボールをランプから落した後測定される。

【0030】水取込み(WU)テスト

このテストに関するプロトコールは、以下の通りである。

1. 材料(サンプル)の1/2インチの円板を切断。
2. アルミニウム計量皿の重量を計量(W1)。
3. サンプルを計量(W2)。
4. サンプルから裏材を除き計量(W3)。
5. 粘着剤を上にしてサンプルを皿に置きそして皿に水を満たしてサンプルを浸漬。
6. サンプルを24時間浸す。
7. 皿からサンプルを取りだし、過剰の水を振るって落し、サンプルを計量(W4)。

$$\text{水取込み\%} = W4 - (W2 - W3) \times 100 / W2 - W50$$

3

【0031】はがれテスト

サンプルは、Pressure-Sensitive Tape Councilにより刊行された「Test Methods for Pressure-Sensitive Tapes」におけるPSTC-1のStainless Steel Plate Peel 180° Testに従ってテストされる。巾1インチ×長さ4インチのサンプル片は、ステンレス鋼板に適用される。延べ棒を裏に通しそして一度サンプル上に通しそして板を Instron Material Tester に確保し、片を200mm/分の速度で180°ではがす。力は、記録される。上記のように、ヒトの皮膚の上のポリウレタン粘着剂のはがれ粘着は、ステンレス鋼パネル上のそれと同じではないが、前者の性質は、図3に示されるように、後者の性質を直線的に変化する。そのため、ステンレス鋼シート上ではがれテストを行うことができ、そして実際の皮膚粘着値に必要であるものに結果を相関させる。

【0032】水蒸気透過テスト

ASTM Standard Test Methods of Water Vapor Transmission of Materials Designation:E96-80を使用した。テスト法のWater Method Paragraph 3.2を使用した。Water Methodでは、蒸留水を含む皿を準備し、そして計量をして水からコントロールされた大気へ試料を通る蒸気の運動の速度を決定する。

【0033】ヒトの皮膚からのはがれ粘着のテスト法
使用する装置。特定の範囲の力を受容できる充填セルを設けた Instron Material Tester。サンプル。クリーム又はローションのない健康な清潔な皮膚。サンプルの調製。テストされるそれぞれの材料から1インチ×3インチの片のサンプルを切り取る。シリコーン剥離紙(SRP)を取り除き、粘着剤の側を前腕の内側に貼る。片を腕の中に一列に貼る。方法。サンプルを適切な時間間隔で取り除く。サンプルの片の下方の末端から1/2インチの所をほどき、1インチのマスキングテープの片により上方のグリップに付着する。前腕を上方のグリップの下に置き、サンプルの片を200mm/分の速度で除く。得られた力を記録し、被験者の皮膚を全ての刺激又は粘着剤の残留物について評価する。

【0034】実施例 1

粘着剤を2.8の官能度を有するポリイソシアナート並びに二官能性及び多官能性のポリオールの混合物から製造し、そしてはがれ粘着値を測定した。表5に示される結果は、はがれ粘着値は、NCO/OH比の増大とともに減少することを示す。

【0035】

【表5】

| <u>NCO/OH[•]</u> 比 | <u>はがれ強さ</u> <u>N/cm</u> |
|--------------------------------|-----------------------------|
| 0.752 | 0.28 |
| 0.702 | 0.94 |
| 0.668 | 1.08 |

* 反応物 : Poly G 55-28 及び Poly G 83-34 の 1 : 1 混合物の
ポリオール及び PAPI 2580 ポリイソシアナート

【0036】実施例 2

粘着剤を 2.8 の官能度を有するポリイソシアナート並
びに二官能性及び多官能性のポリオールの混合物から製
造し、そしてはがれ粘着値を測定した。表 6 に示される
結果は、はがれ粘着値は、ポリオールの官能度の増大と
ともに減少することを示す。この例のために、三官能性*

* ポリオール (POLY G-83-34) の添加は、ポ
リオールの官能度を増加させ、そしてはがれ粘着を減少
させる。

| Poly G 55-56 ^a % | Poly G 83-34 ^b % | NCO/OH 比 ^c | はがれ強さ N/cm |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------|---------------|
| 80.25 | | 0.755 | 2.50 |
| 50.63 | 41.15 | 0.756 | 0.56 |
| 90.51 | | 0.733 | 1.74 |
| 50.98 | 41.04 | 0.732 | 0.77 |

a. Poly G 55-56 ポリエーテル、官能度 2、45% ETO 含量、
MW 2000

b. Poly G 83-34 ポリエーテル、官能度 3、70% ETO 含量、
MW 4700

c. ポリイソシアナート PAPI 2580、官能度 2.8

【0038】実施例 3

上記のように、ポリウレタン粘着剤の親水性は、ポリオ
ールの親水性に依存する。従って、高いエチレンオキシ
ド含量を有するポリオールから製造したポリウレタン粘※

※着剤は、表 7 に示されるように、極めて高い水取込み能
力を有する。

【0039】

【表7】

ポリオールのエチレンオキシド含量の効果

| ジイソシアナート | ポリオール | ポリオール ETO 含量 % | NCO/OH 比 | 水取込み % |
|--------------|--------------|----------------------|-------------|-----------|
| Isonate 2181 | Poly G 83-34 | 70 | 0.756 | 571 |
| PAPI 94 | Poly G 55-56 | 45 | 0.755 | 282 |
| PAPI 94 | XUS 15176 | 30 | 0.756 | 101 |

【0040】実施例 4

1. 954部のDESMODUR N 3300 (官能
度 3.4 - 3.6) 及び 1.930部のDESMODU
R W (官能度 2) を含む脂肪族イソシアナートの混合
物を、40部のPOLY G-55-37 及び 0.04 40
28部のジブチル錫ジラウレート (METACURE
T-12) の混合物に加え、次に気泡トラッピングのな
い攪拌機のブレードにより混合した。この混合物は、
0.8 の NCO/OH 比を示した。混合を、均一な混合
物が得られるまで (約 2-3 分)、室温で続けた。混合
物は、混合後約 5-10 分で発熱及び粘り始めた。この
期間中、混合物を 40 ミルの厚さに MEDFILM 4
28 (熱可塑性ポリウレタンフィルム) 上で注型し、そ

して直ちに 5 分間 102°C でオープン中で硬化した。得
られる粘着剤は、完全に硬化され、そしてステンレス鋼
上で 2.25 ニュートン/cm のはがれ強さを示し、そ
して 200% より高い水取込みを有した。

【0041】実施例 5-8

以下の表 8 に記載された処方物を混合し、熱可塑性ポリ
ウレタンフィルム (MEDFILM 428) 上にコー
ティングをし、そして実施例 4 の方法により硬化した。
得られる粘着ラミネートの粘着及び水取込み性は、以下
の表 8 に記載される。

【0042】

【表8】

脂肪族ポリウレタン粘着剤

| 実施例 No | 重量割合 | | | | | | | はがれ 粘着 N/cm | 水取込み % |
|-----------|---------------------|----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-----------|
| | DES-MODUR N 3300 | DES-MODUR W | DES-MODUR H | POLY G- 55-56 | POLY G- 55-37 | POLY G- 83-34 | METACURE T-12 | | |
| 5 | 3.914 | --- | 1.695 | 50 | --- | --- | 0.05 | 1.12 | 553 |
| 6 | 3.816 | --- | 2.754 | 65 | --- | --- | 0.065 | 2.25 | 868 |
| 7 | 1.887 | 1.348 | --- | --- | 40 | --- | 0.04 | 0.75 | 246 |
| 8 | --- | 0.686 | --- | --- | --- | 20 | 0.02 | 0.45 | 1000 |

【0043】実施例 9

テープ用に製造されたポリウレタン粘着剤。NCO末端プレポリマー混合物を以下の通り製造した。乾燥した三口丸底フ拉斯コに、77.2部のPOLY G-26-37、3.2部のDESMODUR N-3300、12.9部のDESMODUR W及び0.38部のジブチル錫ジラウレート触媒を入れた。反応混合物を、次に攪拌しつつしかも乾燥窒素ガスのプランケットの下で、約2時間90℃に加熱した。反応完了後、反応混合物を室温に冷却した。この粘性のプレポリマーに、他の6.3部のDESMODUR N-3300を攪拌しつつ加えて、ポリウレタン粘着剤の製造のための均質なNCO末端プレポリマー混合物を得た。ポリウレタン粘着剤／不織布テープは、先ず1分以内で室温で39.3部のNCO末端プレポリマー混合物及び60.7部のPOLY G-26-37を激しく混合することにより製造した。反応物を次に約6ミルの厚さに支持はがれ紙上に注型した。注型物を次に3分間120℃で空気循環オーブン中で硬化した。室温に冷却後、きれいな感圧粘着層が得られ、それを次に薄い不織布にラミネートした。ラミネート化は、標準のゴム／金属ニップルロールにより行われた。不織布により裏付けされたポリウレタン粘着テープは、1.2ニュートン/cmのはがれ粘着、並びに37℃及び90%相対湿度勾配で測定された1020g/m²/24時間の水蒸気透過速度を有した。

【0044】それ故、本発明の目的が達成されたことは、前述から明らかである。所望の性質を含む新規な感圧ポリウレタン粘着剤が発明された。

【図面の簡単な説明】

【図1】脂肪族ジイソシアートから製造された感圧ポリウレタン粘着剤のはがれ強さに対する α 値の効果を示すグラフである。

【図2】芳香族ジイソシアートから製造された感圧ポリウレタン粘着剤のはがれ強さに対する α 値の効果を示すグラフである。

【図3】生体内のはがれ強さ対生体外の感圧ポリウレタン粘着剤のはがれ強さ間の相関を示すグラフである。

【図4】本発明によるPSAを含むフィステル形成ガスケットの正面図である。

【図5】図4のガスケットの背面図である。

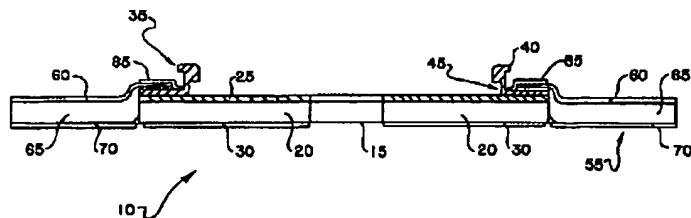
【図6】図4及び5のガスケットの拡大断面図である。

【符号の説明】

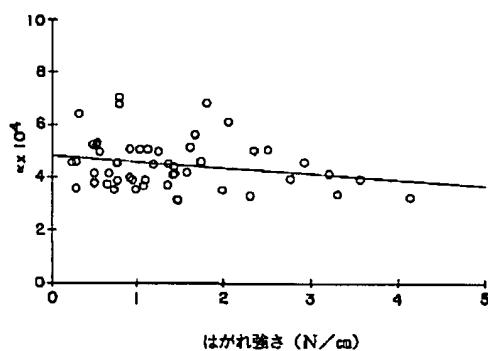
- | | |
|----|--------------|
| 10 | フィステル形成ガスケット |
| 15 | 開口 |
| 20 | 粘着層 |
| 25 | ポリエチレンフィルム |
| 30 | 剥離ライナー |
| 35 | フランジ |
| 40 | へり |
| 45 | くぼみ |
| 50 | 円板状延長部 |
| 55 | 粘着バンド |
| 60 | 裏材層 |
| 65 | 粘着剤 |
| 70 | 剥離層 |
| 75 | カットノッチ |
| 80 | プラスチックリング |
| 85 | |

40

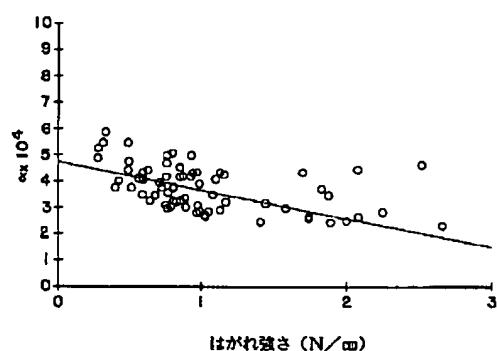
【図6】



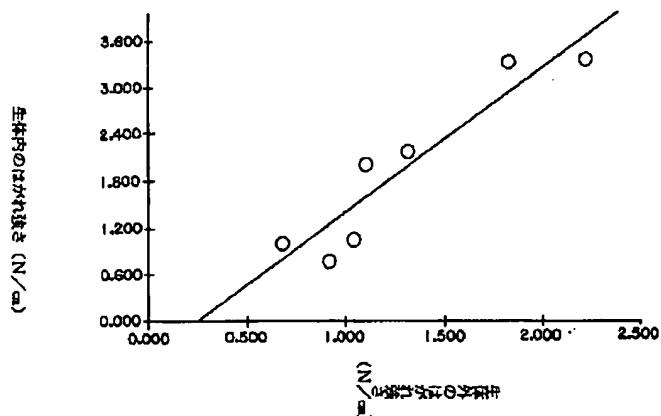
【図1】



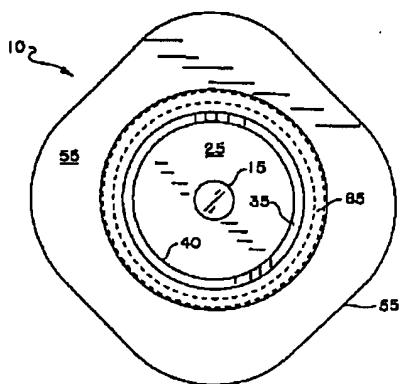
【図2】



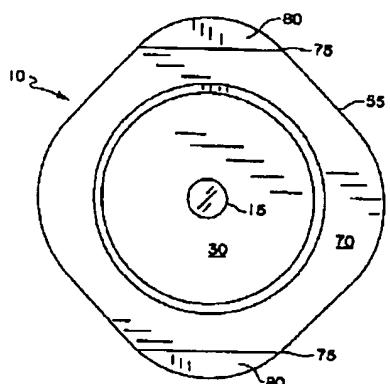
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 ラディスラブ パスター
アメリカ合衆国ニュージャージー州 ノー
ス ブランズウィック ホリイ ロード
1685
(72)発明者 キスホー シャー
アメリカ合衆国ニュージャージー州 ブリ
ッジウォーター カボット ヒル ロード
568

(72)発明者 コスロウ ジャムシディ
アメリカ合衆国ニュージャージー州 プリ
ンストン バンカー ヒル ロード 360
(72)発明者 タクーラング チヤング
アメリカ合衆国ニュージャージー州 スキ
ルマン ハンプトン コート 4
(72)発明者 シエングーフング クオ
アメリカ合衆国ニュージャージー州 ブリ
ンストン ユニオン ストリート 39